PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-059642

(43) Date of publication of application: 16.03.1987

(51)Int.CI.

CO8J 9/18

(21)Application number : 60-197845

(71)Applicant: JAPAN STYRENE PAPER CO LTD

(22)Date of filing:

09.09.1985

(72)Inventor: KUWABARA HIDEKI

NAITO MASATO

(54) PRE-EXPANDED PARTICLE OF MODIFIED POLYETHYLENE RESIN AND PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain pre-expanded particles which give expanded moldings having good rigidity and heat resistance, by expanding modified polyethylene resin particles obtd. by impregnating crosslinked high-density polyethylene resin particles with a styrene monomer and copolymerizing them.

CONSTITUTION: High-density polyethylene resin particles are crosslinked to such an extent that the gel fraction is 10W40%. 100pts.wt. said crosslinked resin particles, 5W40pts.wt. styrene monomer and 0.01W2pts.wt. (per 100pts.wt. styrene monomer) radical polymn. initiator are suspended in an aq. medium, and the suspension wherein said resin particles are impregnated with said styrene monomer is heated to copolymerize them, thus obtaining modified polyethylene resin particles. The obtained resin particles is dispersed in an aq. medium in the presence of a volatile blowing agent and a dispersant in a pressure vessel and the dispersion is heated. While the pressure of the vessel is kept constant, the resin particles and the aq. medium are discharged from the vessel to a low-pressure zone at a temp. of not lower than the m.p. of the resin particle to lower than the m.p. +30° C. The resulting preexpanded particles has a relationship represented by the formula, wherein d is density (g/cm3) and n is cell population (number/1mm2).

34.7/17/50

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

四公開特許公報(A)

昭62-59642

@Int_CI_4

識別配号

庁内整理番号

四公開 昭和62年(1987) 3月16日

C 08 J 9/18

8517.-4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

図発明の名称

改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子及びその製造方法

②特 顋 昭60-197845

⑫発 明 者 桑 原

英樹

秦野市南矢名2044 秦野マンションB-609

②発明者 内藤

真 人

平塚市真土170-1

⑦出 願 人 日本スチレンペーパー

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

株式会社

砂代 理 人 弁理士 池浦 敏明

明 離 書

1. 発明の名称

改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子及び その製造方法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) ゲル分率10~40%の架橋化高密度ポリエチレン系樹脂粒子にスチレン系単量体を含浸重合させて得られるポリエチレン系樹脂100重量部当りスチレン成分5~40重量部含有する改質ポリエチレン系樹脂粒子の予備発泡粒子からなり、その密度d(g/ml)と気泡数n(個/1mml)との間に、式

 $3 < n^{\frac{K}{2}} / d^{\frac{K}{3}} < 50$

で表わされる関係を有することを特徴とする政策 ポリエチレン系樹脂予解発泡粒子。

(2) 高密度ポリエチレン系樹脂粒子を予めゲル分率10~40%に架橋化した後、この架橋化樹脂粒子100重量部とスチレン系単量体5~40重量部と、スチレン系単量体100重量部当り0.01~2重量部のラジカル重合開始剤を水性媒体中に懸備させ、この状態で加熱してスチレン系単量体を前配架橋化樹

脂粒子に含複共重合させて改質ポリエチレン系樹脂粒子となし、次にこの樹脂粒子を耐圧容器中で揮発生発泡剤と分散剤の存在下で水性媒体に分散させ、この状態で加熱して缺樹脂粒子に該揮発性発泡剤を含浸させた後、該樹脂粒子の融点以上及び該樹点より30℃高い温度を超えない温度において、該耐圧容器内を一定圧力に保持しながら、該容器内を一定圧力に保持しながら、該容器内から樹脂粒子を水性媒体と共に低圧帯域へ数出し、密度d(g/c²)と気泡数n(個/1 m m)との間に、式

.3< n 1/2/ d 1/4< 5 0

で表わされる関係を有する予備発泡粒子を得ることを特徴とする改費ポリエチレン系樹脂予備発泡 粒子の製造方法。

- (3) 故高密度ポリエチレン系機脂粒の平均粒子径が0.3~2mmである特許請求の範囲第2項の方法。
- 3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は新規な改度ポリエチレン系樹脂予備発 泡粒子及びその製造方法に関するものである。

特開昭62-59642(2)

〔從来技術〕

架橋化ポリオレフィン系樹脂から符られる予備 発泡粒子を使用して得られる発泡成形体は、 耐油 性が良い、繰り返し圧縮に耐える等の特徴の他に、 耐御撃性に僅れ、成形体が衝撃により破断しない という、他の発泡成形体素材に見られない僅れた 特徴があり、重要な包装姿材として使用されてい る。しかし、架橋化ポリエチレン系樹脂を予備発 泡粒子となし、それから型内発泡成形体を得る場 合、ポリエチレン系樹脂の特性である層性の低さ のため、その予備発泡粒子や、型内成形後の発泡 成形体の収縮が起りやすく、その防止に特殊な技 術が必要である。しかも、得られた発徳成形体は 軟かく、圧縮弾性が低く、盤衝性館に劣るため、 同一物を包裝するために必要な発泡成形体量は、 発泡ポリスチレン成形体等と比較すると多量必要 とされるという欠点がある。

架橋化ポリエチレン系樹脂発泡体の射性を改良する方法としては、影性の強いポリエチレン系樹脂、例えば中由度ポリエチレンや直鎖状の低密度

重量部より多くしないと実用に耐える発泡成形体が成形できず、そのため、得られた発泡成形体は、スチレン成分含量の増加によりポリエチレン系樹脂の特性が摂むれ、脳性は増加するが、逆に耐筒整強度が低下するという問題がある。

(目 的)

本発明は、架橋化ポリエチレン系樹脂発泡成形体の特徴である繰り返し圧縮に耐え、衝撃によって破壊しない耐衝撃強度特性を維持し、しかも、 彫性を改良した耐熱性に優れた発泡成形体を与える予備発泡粒子を提供することを目的とする。

〔排 成〕

本発明によれば、第1の発明としてゲル分率10~40%の架橋化高密度ポリエチレン系樹脂粒子にスチレン系単量体を含浸共重合させて得られるポリエチレン系樹脂100重量部当りスチレン成分5~40重量部合有する改質ポリエチレン系樹脂粒子の予備発泡粒子からなり、その密度d(g/cd)と気泡数n(個/1mm)との間に、式

ポリエチレンを使用する方法が提案されているが、 しかし、この場合には、剛性の強いポリエチレン .系樹脂を使用する程架構がしにくくなり、かつ発 **泡成形が困難になる等の理由のため、使用できる** ポリエチレンが限定され、又、大きな改良効果が 期待できない。従って、架橋化ポリエチレンを使 用して、剛性の強い構造材として使用できる様な 発泡体はいまだ開発されていない。一方、ポリエ チレン系樹脂にスチレン系単量体を含複させて共 **亜合し、附性を上げる方法は符公昭51-46138号** 公報、特公昭54-44309号公報等で知られている。 しかし、これらの公知技術によれば、ポリエチレ ン系樹脂に対してスチレン含量の低い、例えばス チレン含量がポリエチレン系機脂の100重量部当 り30重量部以下の含役共重合体からの発泡成形体 は発泡剤の保持性が感く、関性が低い等の理由の ため、低発泡の収縮した予備発泡粒子しか得られ ず、その発泡成形ができない。従って、これらの 公知技術では、スチレン含浸共重合体のスチレン 成分合量をポリエチレン系樹脂100重量部当り30

で扱わされる関係を有することを特徴とする改質 ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子が提供され、ま た、第2の発明として、高密度ポリエチレン系樹 脂粒子を予めゲル分享10~40%に架橋化した後、 この架橋化樹脂粒子100重量部とスチレン系単量 体5~40重量部と、スチレン系単量体100重量部当 り0.01~2重量部のラジカル重合開始剤を水性媒 体中に懸渇させ、この状態で加熱してスチレン系 単量体を前配架機化樹脂粒子に含浸重合させて改 質ポリエチレン系樹脂粒子となし、次にこの樹脂 粒子を耐圧容器中で揮発生発泡剤と分散剤の存在 下で水性媒体に分散させ、この状態で加熱して該 機脂粒子に酸揮発性発泡剤を含没させた後、設樹 脂粒子の融点以上及び該融点より30℃高い温度を 超えない温度において、該耐圧容器内を一定圧力 に保持しながら、該容弱内から樹脂粒子を水性媒 体と共に低圧帯域へ放出し、密度d(g/cd)と気泡 数n(個/1m ㎡)との間に、式

 $3 < n^{\frac{1}{2}} / d^{\frac{1}{2}} < 50$

で表わされる関係を有する予備発泡粒子を得るこ

特開昭62-59642(3)

とを特徴とする改数ポリエチレン系樹脂予備発泡 粒子の製造方法が提供される。

本発明で用いる高密度ポリエチレン系樹脂粒子 において、その高密度ポリエチレン系模脂として は、密度0.950~0.970g/㎡のポリエチレン系統 脂が用いられる。密度が0.950g/diより小さい塩 合、予備拒泡粒子を発泡成形して得られる発泡体 の腎性の向上が従来技術による発泡体のものと比 敬してそれほど大きくない。また、本発明で用い る高密度ポリエチレン系樹脂は、その樹脂のMFR が5より小さいものの使用がその架橋性及び得ら れる発泡体の剛性の点から好ましく、特に好まし いものは、MFRが1以下のものである。本発明で用 いる高密度ポリエチレン系樹脂粒子の平均粒子径 は0.3mm~2mmの範囲が好ましく、0.3mmより小さ い場合は予備発泡が建しくなり、一方、2mmを超 えるようになると、合িを重合時の粒子同志の監券 が多くなり、好ましくない。本発明で用いる高密 度ポリエチレン系樹脂は、本発明の目的を特に阻 客しない範囲で、中密度ポリエチレンや、直鎖状

用される。また、これらの架橋剤には、架橋助剤としてジビニールベンゼンを併用することもできる。前記架橋剤の使用量は、樹脂100重量部に対し、0.05~5重量部の割合であり、ジビニールベンゼンの使用量は、樹脂100重量部に対し、0.05~5重量部の割合である。

本発明においては、架橋化樹脂粒子の架橋化度は、ゲル分率で表わして、10~40%、好ましくは、20~35%の範囲に規定する。架橋化樹脂のゲル分率が40%を超えると、予備発泡粒子の二次泡性が悪くなり、このような予備発泡粒子を開発を得ることはできない。架橋化樹脂粒子のゲル分率が10%より小さいと、予備発泡粒子を加いて得られる発泡体は、連続気泡性の発泡体となり、独立気泡の発泡体を得ることが困難になる。

なお、本明和書でいうゲル分率とは、架橋化樹脂粒子を沸騰キシレン中で8時間浸渍した後に得られる不倍分の割合を示すもので、次の式により表わされる。

の低密度ポリエチレンを適量混合してもかまわない。

本発明において用いるスチレン系単型体としては、スチレンの他、ローメチルスチレンやパラーメチルスチレン等の核管換スチレン類が挙げられる。

 $P(\%) = \frac{M}{L} \times 100$

P:ゲル分率(%)

L:架橋化樹脂粒子の重量

M:不符分の重量

前記高密度ポリエチレン系樹脂粒子の架構化は、 樹脂粒子に対するスチレン系単量体の含浸共食合 に先立って行われるが、これは、高密度ポリエチ レン系樹脂の場合、スチレン系単量体の重合開始 剤の分解温度(スチレンの重合温度)と高密度ポリ エチレン系樹脂の架積化温度が近接しているため に、架橋化と重合を阐時に行うと、得られる共重 合体粒子のゲル分率が安定しない理由による。

次に、前記のようにして得られた架橋化樹脂粒子は、これをスチレン系単量体とラジカル重合開始剤と共に水性媒体中に懸得させ、この状態で加熱してステレン系単量体を架橋化樹脂粒子に合短共重合させて改質ポリエチレン系樹脂粒子とする。この場合、ラジカル重合開始剤としては、慣用のもの、例えば、1,1ーピス(tープチルパーオキシ)ー3,3,5ートリメチルシクロヘキサン、ジーtープ

特開昭62-59642(4)

チルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 t- ブチルパーオキシペンゾエート、ペンゾイル パーオキサイド等が挙げられる。スチレン系単量 体としては、前記したように、スチレンの他、そ の種々の核質数体が挙げられる。スチレン系単量 体の使用割合は、架構化機脂粒子100重量部当り、 5~40重量部、好ましくは20~40重量部である。 スチレン系単量体の使用割合が前配範囲より少な くなると、発泡体の関性を改良する効果が小さく、 また、前記範囲を超えるようになると、架橋化樹 脂粒子に対するスチレン系単量体の含語が困難に なり、架橋化樹脂粒子表面へのスチレン系成分の 付着や、樹脂粒子同志の敵者が起り、良質の予備 **発泡粒子を与えない。ラジカル重合開始剤の使用** 初合は、スチレン系単量体100重量部当り、0.01 ~2重量部、好生しくは0.1~1.5重量部であり、 前記範囲より少ないとスチレン系単垂体の重合が 完全に行われないし、前記範囲を超えると樹脂粒 子に共重合するポリスチレン成分の分子量が小さ くなって好ましくない。

メチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド等で例示される炭化水素及びハロゲン化炭化水素類が使用される。この揮発性発泡剤の添加量は、樹脂粒子100重量部に対し0.05~0.5をル、好ましくは0.1~0.35モルであり、その添加.量が0.05モル未満では低発泡の発泡粒子しか得られず、0.5モルを超える場合は、発泡粒子の気泡が超かくなりすぎたり、また連続気泡になったりしてがあかくなりすぎたり、また連続気泡になったりして好ましくない。分散剤(融着防止剤)としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、炭酸亜鉛等が挙げられる。分散剤の添加量は、樹脂粒子100度量部に対し、0.05~10度量部、好ましくは0.1~5重量部の割合である。

本発明においては、前記したように機脂粒子は、これを水性媒体に分散させた状態で加熱し、揮発性発泡剤を樹脂粒子に含浸させる。この揮発性発泡剤の含浸は、樹脂粒子の融点以上の温度で行うのが好ましく、この含浸により、樹脂粒子100重 量部に対し、0.03~0.45モル、好ましくは0.05~

本発明において、架橋化樹脂粒子に対するラジカル重合開始剤及びスチレン系単量体の含硬は、通常、70~110℃で行うのが好ましく、70℃未満ではスチレン系単量体が含浸しにくくなり、一方、110℃を超えると、含複前に重合反応が始まり、樹脂粒子の酸着及び粒子最面へのスチレン成分の付着がおこり、好ましくない。樹脂粒子に対するスチレン系単量体の共重合反応は、通常、85℃~150℃で行うのが好ましい。

0.35モルの発泡剤を含有する樹脂粒子となる。次 に、この発泡剤含浸樹脂粒子は、前記したように、 発泡温度として、融点以上の温度及び融点より30 で高い温度を超えない温度範囲の温度を用い、こ の発泡温度において、容器内圧を所要の圧に保持 しながら、容器内から容器外の低圧帝域に、水性 媒体と共に放出させ、これによって、樹脂粒子の 発泡が起り、予備発泡粒子が符られる。この場合、 融点より低い発泡温度を用いると、予備発泡粒子 の発泡倍率が上らず、発泡粒子の気泡も細かくな りすぎ、かつ気泡径も不均一になるので好ましく ない。一方、発泡湿度として、触点より30℃高い 温度を超えた温度を用いると、符られた予備発泡 粒子の気治が弱くなるので好ましくない。本発明 において融点とはポリエチレン系樹脂粒子を示差 走弦熱量選定する事によって求める。関定には約 5 mgの粒子を試料とし、昇温速度10℃/分で220℃ 送昇温測定し、降温速度10℃/分で50℃迄降温し、 再度10℃/分で昇湿御定した時に得られる結晶磁 解の吸熱ピーク温度である。 耐圧容器から発泡剤

特開昭62-59642(5)

含複樹脂粒子を低圧帯域へ放出させて樹脂粒子の発泡を行う予備発泡処理においては、耐圧容器内の圧力としては、10~100kg/dG、好ましくは、20~50kg/dGの範囲圧力が用いられる。

本発明においては、前記の工程により予留発泡 粒子として、密度d(g/dd)と気泡数n(個/1m dd) との間に、式

3<R<50

R=n/2/d/2

ラジカル重合開始剤、さらに、水600萬量部、ド デシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.12部、リン酸 三カルシウム4.5部を配合し、90℃で2時間保持し てスチレン系単量体を樹脂粒子に含浸させ、その 後105℃に4時間保持して共宜合反応を行い、改質 樹脂粒子を得た。

次に、オートクレーブに、前記樹脂粒子100部、水300部、分散剤(微粒状の酸化アルミニウム)の3 部、ジクロロジフロロメタンを第2表に示す量充 頃し、内容物を所定の発泡温度に保持し、その後 容闘内を空気にて40㎞/m3Gに加圧しながら容器の 一端を開放して発泡処理を行った。得られた予備 発泡粒子の密度及び気泡数を表ー2に合せて示す。 よい。

〔寒施何〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に示す。 なお、以下において示す部及び%はいずれも重量 基準である。

英施例 1

表一1に示す密度、MFR(メルトフローレート)及び平均粒子径を有するポリエチレン系樹脂粒子を 常法により架積化して、架橋化樹脂粒子A~Fを将 た。このようにして得た架橋化樹脂粒子のゲル分 平を第1表に合せて示す。

表 - I

架橋	架橋化樹脂		ポリエチレン系樹脂粒子				
No.	ゲル分 率 (%)	密度(8/四)	MFR (g/105)	平均粒子程 (1828)	組点(て)		
A	30	0.958	0.4	0.5	132		
B	20	0.852	0.1	1.0	131		
CD	15 35	0.964 0.968	0.3	1.5	132		
E	50	0.858	0.8 0.4	1.8 1.0	132 133		
F	5	0.958	0.4	1.0	133		

次に、オートクレーブに、前記架橋化樹脂粒子 100部及び表-2に示す割合のスチレン系単量体、

	改費樹脂製造条件				于伯克彻条件		予備発泡粒子の物性		
突験版	架橋化 供脂粒子 Ma	单量	844	重合開 始剤量 (部)	発泡剤 部加量 (部)	発泡 湿度 (°C)	密度 (d) (g/cd)	気泡数 (n) 個/lm m	n [%] /d [%]
		雅 類	添加量 (部)						
1	A	スチレン	10	0.1	30	150	0.0528	3.4	30
2	В		20	0.5	15	142	0, 107	2.2	10
3	C	pーメチル スチレン	25	8.0	25	152	0.046	2.3	15
4	D	п	35	1.0	40	157	0.027	3.7	45
5	E	スチレン	20	0.1	35	155	0.056	3.4	30
6	F	R	20	0.2	25	150	0.051	2.8	20
7	A		25	0.4	50	135	0.048	470	60
8	A		25	0.6	15	165	0.045	0.84	2
9	A		50	0.8	30	150	0.043	7.5	20_

次に、前記で得た予備発泡粒子に空気にて
1.0㎏/㎡Gの粒子内圧を付与し、成形用金型(300 × 300 × 50mm)に充煤し、圧力4.2㎏/㎡Gのステームで加熱して発泡成形を行った。得られた成形体の圧縮カタサ、収縮率、表面状態、強着性について評価を行い、その結果を表ー3に示す。

なお、前記成形体についての各物性の試験法及 びその評価法は次の通りである。

[圧縮カタサ]

JIS K 6767の方法に従って顔定した。

[収縮率]

300×300×50mmの金型で成形し、面方向の収縮 車を脚定した。

[表面状態]

成形体の設面状態を目視により観察し、50×50mm当り表面より2mm以上凹んでいる箇所の数を調べた。

O····2箇所以下

△····3~5箇所

·×······ 8箇所以上

[融着性]

成形体を引張りにより破断した時の破断面の破 壊状態で判断した。

〇・・・・粒子間破壊が40%未満

△···· # が40~70%未満

×・・・・ # が70%以上

表 - 3

発泡体	原料子僚	発泡体の物性					
Ha	発泡粒子 (表一2の実験%)	圧縮カタサ (kg/cdG)		表面状態	路潜住		
1	1	1.25	-1.2	0	0		
II	2	3.30	-0.8	0	0		
П	3	1.40	-1.0	0	0		
IV	4	0.85	-2.6	0	0		
v	5	1.30	-1.1	×	×		
VI	6	0.95	-5.0	Δ	Δ		
VI	7	1.35	-3.5	Δ	Δ		
AII	8	1.35	-2.5	×	0		
IX	. 8	1.6	-0.9	0	×		

〔効 果〕

袅-3に示した結果からわかるように、本発明

特閉昭62-59642(7)

による予備発泡粒子(実験No.1~4)を用いて得られた発泡体(I)~(IV)は、いずれも、表面状態と動着性の両者において良好な結果を示すことがわかる。

一方、同一の架橋化樹脂粒子&を用いて得られ 予個発泡粒子であっても、 n½ / d½ 値が本発明 の規定範囲外にあるもの(実験No.7及び8)を用い て得られた発泡体(YI)及び(YI)は、設面状態と融 着性の両方にすぐれた物性を保持することができ ない。

また、R値が本発明の規定範囲内にあっても、 スチレン成分含量が本発明の規定範囲外にあるもの(実験No.8)から得られた発物体(区)も同様に表 面状態と融着性の同方において良好な結果は示さ ず、この場合には、強着性において著しく劣り、 実用性ある発泡体を与えない。

さらに、ゲル分率が本発明の規定範囲外にある 予備発泡粒子(実験No.5、6)は、R値が本発明規定 範囲内にあっても、それから得られる発泡体(V) 及び(VI)は、いずれも表面状態及び融着性に劣っ たものであり、本発明の目的に適合するものでは ない。

特許出願人 日本スチレンペーパー株式会社 代 理 人 弁 理 士 抱 浦 敏 明